

RADIATION IMAGE CONVERSION AND RADIATION IMAGE CONVERSION PANEL USED THEREFOR

Patent number: JP59075200
Publication date: 1984-04-27
Inventor: TAKAHASHI KENJI; NAKAMURA TAKASHI
Applicant: FUJI PHOTO FILM CO LTD
Classification:
- **international:** C09K11/24; C09K11/465; G21K4/00
- **european:** C09K11/77N2D; C09K11/77N6; G21K4/00
Application number: JP19820184455 19821022
Priority number(s): JP19820184455 19821022

Also published as:

- EP0107192 (A1)
- US4926047 (A1)
- EP0107192 (B1)

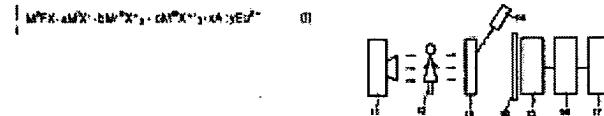
[Report a data error here](#)

Abstract not available for JP59075200

Abstract of corresponding document: **US4926047**

A radiation image recording and reproducing method comprising steps of: causing a stimulable phosphor to absorb a radiation having passed through an object or radiated by an object, exposing said stimulable phosphor to an electromagnetic wave having a wavelength within the range of 450-800 nm to release the radiation energy stored therein as light emission, and detecting the emitted light, in which said stimulable phosphor is a divalent europium activated complex halide phosphor having the formula (I):

MIIFX.aMIX'.bM'IIIX"2.cMIIIIX'''3.xA:yEu2+(I) in which MII is at least one alkaline earth metal selected from the group consisting of Ba, Sr and Ca; MI is a least one alkali metal selected from the group consisting of Li, Na, K, Rb and Cs; M'II is at least one divalent metal selected from the group consisting of Be and Mg; MIII is at least one trivalent metal selected from the group consisting of Al, Ga, In and Tl; A is at least one metal oxide; X is at least one halogen selected from the group consisting of Cl, Br and I; each of X', X'' and X''' is at least one halogen selected from the group consisting of F, Cl, Br and I; a, b and c are numbers satisfying the conditions of $0 \leq a \leq 2$, $0 \leq b \leq 10-2$, $0 \leq c \leq 10-2$ and $a+b+c \geq 10-6$; and x and y are numbers satisfying the conditions of $0 < x \leq 0.5$ and $0 < y \leq 0.2$, respectively. A radiation image storage panel employed for the method is also disclosed.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開
 ⑪ 公開特許公報 (A) 昭59—75200

| | | | |
|---|---------------------------------------|---|--|
| ⑤Int. Cl. ³ G 21 K 4/00 C 09 K 11/465 // C 09 K 11/24 | 識別記号 6656—2G 7215—4H 7215—4H | 府内整理番号 6656—2G 7215—4H 7215—4H | ⑥公開 昭和59年(1984)4月27日 発明の数 2 審査請求 未請求 |
|---|---------------------------------------|---|--|

(全 11 頁)

④放射線像変換方法およびその方法に用いられる放射線像変換パネル

社内

②特 願 昭57—184455
 ③出 願 昭57(1982)10月22日
 ④發明者 高橋健治
 神奈川県足柄上郡開成町宮台79
 8番地富士写真フィルム株式会社

⑦發明者 中村隆

神奈川県足柄上郡開成町宮台79

8番地富士写真フィルム株式会社
社内

⑤出願人 富士写真フィルム株式会社
 南足柄市中沼210番地
 ⑥代理人 弁理士 柳川泰男

明細書

1. 発明の名称

放射線像変換方法および

その方法に用いられる放射線像変換パネル

2. 特許請求の範囲

1. 放射線を透過した、あるいは被検体から逸せられた放射線を、下記組成式 (I) で表わされる二種のユーロピウム試薬複合ハロゲン化物蛍光体に吸収させた後、この蛍光体に450～800nm の波長領域の電磁波を照射することにより、該蛍光体に蓄積されている放射線エネルギーを蓄光として放出させ、この蓄光を検出することを特徴とする放射線像変換方法。

組成式 (I) :

$$M^{\alpha} F X + \alpha M^{\beta} X' + b M^{\gamma} X'' + c M^{\delta} X''' = X A : Y E U ^{\eta} \quad (I)$$

(ただし、M^α は Ba, Sr, やび C₆₀ からなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であり； M^β は Li, Na, K, Rb, やび Cs からなる群より選ばれる少なくとも一種

のアルカリ金属であり； M^γ は Be やび Mg からなる群より選ばれる少なくとも一種の二価金属であり； M^δ は Al, Ga, In, やび丁₂ からなる群より選ばれる少なくとも一種の三価金属であり； A は金属酸化物であり； X は Cl₂, Br₂, やび I₂ からなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり； X' は X'', やび X''' は F, Cl, Br, I, やび Tl からなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり； そして α, 0 < α ≤ 2 の範囲の数値、 β は、 0 < β ≤ 1.0 の範囲の数値、 c は、 0 < c ≤ 1.0 の範囲の数値、かつ α + β + c ≤ 1.0 の範囲の数値であり； X は、 0 < X ≤ 0.5 の範囲の数値、および γ は、 0 < γ ≤ 0.2 の範囲の数値である)

2. 上記組成式 (I) における X', X'' やび X''' がすべて、 Br₂ であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の放射線像変換方法。

3. 上記組成式 (I) における M^β が、 Na であることを特徴とする特許請求の範囲第1項もし

特開昭59-75200 (2)

くは第2項記載の放射線像変換方法。

4. 上記組成式(I)における a 、 b および c が、 $10^{-4} \leq a \leq 0.5$ 、 $0 \leq b \leq 10^{-4}$ 、および $0 \leq c \leq 10^{-4}$ であることを特徴とする特許請求の範囲第1項乃至第3項のいずれかの項記載の放射線像変換方法。

5. 上記組成式(I)におけるAが、 $A \leq 0$ および $S \geq 10^{-2}$ からなる群より選ばれる少なくとも一種の金属酸化物であることを特徴とする特許請求の範囲第1項乃至第4項のいずれかの項記載の放射線像変換方法。

6. 上記組成式(I)における α が、 $10^{-4} \leq \alpha \leq 0.1$ であることを特徴とする特許請求の範囲第1項乃至第5項のいずれかの項記載の放射線像変換方法。

7. 支持体と、この支持体上に設けられた耐候性蛍光体を分散状態で含有する支持する結合剤からなる少なくとも一層の蛍光体層とから実質的に構成されている放射線像変換パネルにおいて、該蛍光体層の内の少なくとも一層が、下記組成式(I)

3

$b \leq 10^{-4}$ の範囲の数値、 c は、 $0 \leq c \leq 10^{-4}$ の範囲の数値、かつ $\alpha + b + c \leq 10^{-4}$ の範囲の数値であり； \times は、 $0 < x \leq 0.5$ の範囲の数値、および \pm は、 $0 < \pm \leq 0.2$ の範囲の数値である)

8. 上記組成式(I)における X' 、 X'' および X''' がすべて、B \pm であることを特徴とする特許請求の範囲第7項記載の放射線像変換パネル。

9. 上記組成式(I)におけるM $^{\pm}$ が、N $_{\pm}$ であることを特徴とする特許請求の範囲第7項もしくは第8項記載の放射線像変換パネル。

10. 上記組成式(I)における α 、 b および c が、 $10^{-4} \leq a \leq 0.5$ 、 $0 \leq b \leq 10^{-4}$ 、および $0 \leq c \leq 10^{-4}$ であることを特徴とする特許請求の範囲第7項乃至第9項のいずれかの項記載の放射線像変換パネル。

11. 上記組成式(I)におけるAが、 $A \leq 0$ および $S \geq 10^{-2}$ からなる群より選ばれる少なくとも一種の金属酸化物であることを特徴とする特許請求の範囲第7項乃至第10項のいずれかの

で表わされる二層のユーロピウム硫酸複合ハロゲン化物蛍光体を含有することを特徴とする放射線像変換パネル。

組成式(I)：

$$M^{\pm} F X' + a M^{\pm} X' + b M^{\pm} X'' + c M^{\pm} X''' + x A : y E u \pm \quad (I)$$

(ただし、M $^{\pm}$ はB \pm 、S $_{\pm}$ 、およびC \pm からなる群より選ばれる少なくとも一層のアルカリ土類金属であり；M $^{\pm}$ はLi、Na、K、Rb、およびCsからなる群より選ばれる少なくとも一層のアルカリ金属であり；M $^{\pm}$ はB \pm およびM $^{\pm}$ からなる群より選ばれる少ななくとも一種の二価金属であり；M $^{\pm}$ はAl、Ga、In、およびTlからなる群より選ばれる少ななくとも一種の三価金属であり；Aは金属酸化物であり；XはCl $_{\pm}$ 、Br $_{\pm}$ 、およびI $_{\pm}$ からなる群より選ばれる少ななくとも一種のハロゲンであり；X'、X''、およびX'''は、F、Cl $_{\pm}$ 、Br $_{\pm}$ 、およびI $_{\pm}$ からなる群より選ばれる少ななくとも一種のハロゲンであり；そして \pm は、0 $\leq \pm \leq 2$ の範囲の数値、 b は、0 $\leq b \leq 10^{-4}$

4

項記載の放射線像変換パネル。

12. 上記組成式(I)における α が、 $10^{-4} \leq \alpha \leq 0.1$ であることを特徴とする特許請求の範囲第7項乃至第11項のいずれかの項記載の放射線像変換パネル。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、放射線像変換方法、およびその方法に用いられる放射線像変換パネルに関するものである。さらに詳しくは、本発明は、二層のユーロピウム硫酸複合ハロゲン化物蛍光体を使用する放射線像変換方法、およびその方法に用いられる放射線像変換パネルに関するものである。

従来、放射線像を画像として得る方法としては、蛍光材料からなる乳剤層を有する放射線写真フィルムと感光紙（感光スクリーン）とを組合せた、いわゆる放射線写真法が利用されている。上記従来の放射線写真法にかかる方法の一つとして、たとえば、米国特許第3,859,527号明細書および特開昭55-12143号公報等に記載されているような輝光性蛍光体を用いる

特開昭59-25200 (3)

放射線像変換方法が知られている。この方法性、被写体を通過した放射線、あるいは被検体から逸せられた放射線を単屈鏡蛍光体に吸収させ、その中にこの蛍光体を可視光線、赤外線などの電磁波で時系列的に励起することにより、蛍光体中に蓄積されている放射線エネルギーを蓄光（短波長光）として放出させ、この蓄光を光電的に読み取て電気信号を得、この電気信号を画像化するものである。

上記の放射線像変換方法において使用される単屈性蛍光体としては、前者の特開昭3, 359, 527号明細書には、セリウムおよびサマリウム脱活酸化ストロンチウム蛍光体（ $S : S + Ce, Sr$ ）、ユーロピウムおよびサマリウム脱活酸化ストロンチウム蛍光体（ $S : S + Eu, Sm$ ）、エルビウム脱活二酸化トリウム蛍光体（ $TbO_2 : Er$ ）；およびユーロピウムおよびサマリウム脱活酸化ランタン蛍光体（ $La_2O_3 : Eu, Sm$ ）等の単屈性蛍光体が開示されている。

7

みに、その感度のより一層の向上が望まれている。ただし、放射線の照射対象が特に人化である場合には、感度の向上の程度は必ずしも限界的である必要はなく、その程度が大幅でなくとも感度の実質的な向上は、人体に与える影響を考えると大きな意味がある。

従って、本発明は、感度の向上しに放射線像変換方法を提供することをその主な目的とするものである。

上記の目的は、被写体を通過した、あるいは被検体から逸せられた放射線を、前述の二種のユーロピウム脱活酸化ハロゲン化物蛍光体に吸収させたのち、この蛍光体に400～800nmの波長領域の電磁波を照射することにより、該蛍光体に蓄積されている放射線エネルギーを蓄光として放出させ、この蓄光を抽出することを特徴とする本発明の放射線像変換方法により達成することができる。

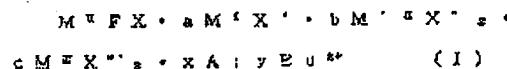
本発明において使用する二種のユーロピウム脱活酸化ハロゲン化物蛍光体は、組成式（I）：

また、後者の特開昭55-12145号公報には、使用される単屈性蛍光体として、アルカリ土類金属部化ハロゲン化物蛍光体（ $Ba - X, M^{II} - X$ ） $BX : yA$ （ただし、 M^{II} はMg、Ca、Sr、Zr、およびCdのうちの少なくとも一つ、又はCe、Bt、およびIのうちの少なくとも一つ、AはEu、Tb、Ce、Tm、Dy、Pr、Ho、Nd、Yb、およびErのうちの少なくとも一つ、そしてXは、0.5 ≤ x ≤ 0.6、yは、0 ≤ y ≤ 0.2である）が開示されている。

上記放射線像変換方法によれば、従来の放射線写真法を利用した場合に比較して、はるかに少ない被曝量で飛躍的に豊富なX線画像を得ることができるとの利点がある。従って、この放射線像変換方法は、特に医療診断を目的とするX線撮影などの直接医療用放射線撮影において利用価値が非常に高いものである。

ところで、上記放射線像変換方法は、上述のように非常に有利な画像形成方法であるが、この方法においても人体の被曝量を更に低減させるた

B



（ただし、 M^{II} はBa、Sr、およびCaからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であり； M^{IV} はLi、Na、K、Rb、およびCsからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属であり； M^{VI} はBeおよびMgからなる群より選ばれる少なくとも一種の二価金属であり； M^{VII} はAl、Ga、In、およびTlからなる群より選ばれる少なくとも一種の三価金属であり；Aは金属化物であり；XはCl、Br、およびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり； X' 、 X'' 、および X''' は、F、Cl、Br、およびIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり；そしてxは、0 ≤ x ≤ 1の範囲の数値、yは、0 ≤ y ≤ 1の範囲の数値、かつ $a+b+c \leq 1.0$ の範囲の数値であり；xは、0 < x ≤ 0.5の範囲の数値およびyは、0 < y ≤ 0.2の範囲の数値であ

特開昭59-75200(4)

る)を有するものである。

すなわち、本発明者の検討によれば、上記組成式(I)で表わされる二層のユーロピウム賦活複合ハロゲン化物蛍光体は、X線などの放射線を照射したのち450～800nmの波長領域の電磁波で励起すると輝度既の輝尻発光を示すことが見出され、この蛍光体を使用する放射線像変換方法は、従来の放射線像変換方法に比較して高感度であることが判明した。

本発明の放射線像変換方法において、上記組成式(I)の蛍光体は、それを含有する放射線像変換パネル(背反射性蛍光体シートともいう)の形態で用いるのが好ましい。

放射線像変換パネルは、基本構造として、支持体と、その片面に設けられた蛍光体層とからなるものである。なお、この蛍光体層の支持体とは反対側の表面(支持体に面していない側の表面)には一般に、透明な保護膜が設けられていて、蛍光体層を化学的な変質あるいは物理的な衝撃から保護している。

1.1

いは被検体の放射線像が放射線エネルギーの蓄積像として形成される。この蓄積像は、450～800nmの波長領域の電磁波(励起光)で励起することにより、輝尻発光(蛍光)として放射させることができ、この輝尻発光を光电的に読み取って電気信号に変換することにより、放射線エネルギーの蓄積像を画像化することが可能となる。

次に本発明を詳しく説明する。

本発明は、輝尻性蛍光体を用いる放射線像変換方法における輝尻性蛍光体として、前記の組成式(I)で表わされる二層のユーロピウム賦活複合ハロゲン化物蛍光体を用することにより、該放射線像変換方法における感度の顕著な向上を実現するものである。

上記のような高い感度を有する本発明の放射線像変換方法を、組成式(I)の輝尻性蛍光体を放射線像変換パネルの形態で用いる態様を例にとり第1図に示す概略図を用いて具体的に説明する。

第1図において、11はX線などの放射線発生装置、12は被検体、13は上記組成式(I)で

すなわち、本発明の放射線像変換方法は、支持体と、この支持体上に設けられた輝尻性蛍光体を分散状態で含有支持する結合剤からなる少なくとも一層の蛍光体層とから実質的に構成されている放射線像変換パネルにおいて、該蛍光体層のうちの少なくとも一層が、前記の組成式(I)で表わされる二層のユーロピウム賦活複合ハロゲン化物蛍光体を含有することを特徴とする放射線像変換パネルを用いて実施するのが望ましい。

上記の放射線像変換パネルの蛍光体層は、粒子状の輝尻性蛍光体(前記の組成式(I)を有する蛍光体)と、これを分散状態で含有支持する結合剤とからなるものである。

組成式(I)の蛍光体は、X線などの放射線を吸収したのち、450～800nmの波長領域の電磁波の照射を受けると輝尻発光を示す性質を有するものである。従って、被検体を通過した、あるいは被検体から放出された放射線は、その放射線量に比例して放射線像変換パネルの蛍光体層に吸収され、放射線像変換パネル上には被写体ある

1.2

表わされる輝尻性蛍光体を含有する放射線像変換パネル、14は放射線像変換パネル13上の放射線エネルギーの蓄積像を蛍光として放射させるための励起源としての光源、15は放射線像変換パネル13より放射された蓄光を検出する光電変換装置、16は光電変換装置15で検出された光電変換信号を画像として再生する装置、17は再生された画像を表示する装置、そして、18は光電変換装置16からの反射光を透過させないで放射線像変換パネル13より放射された蓄光のみを透過させるためのフィルターである。

なお、第1図は被写体の放射線透過像を得る場合の例を示しているが、被写体12自身が放射線を発するもの(本明細書においてはこれを被検体という)である場合には、上記の放射線発生装置11は特に設置する必要はない。また、光電変換装置15～画像表示装置17までは、放射線像変換パネル13から蓄光として放射される情報を何らかの形で画像として再生できる他の適当な装置に変えることもできる。

特開昭58-75280(5)

第1図に示されるように、被写体12に放射線発生装置11からX線などの放射線を照射すると、その放射線は被写体12をその各部の放射線透過率に比例して透過する。被写体12を透過した放射線は、次に放射線像変換パネル13に入射し、その放射線の強弱に比例して放射線像変換パネル13の蛍光体層に吸収される。すなわち、放射線像変換パネル13上には放射線透過像に相当する放射線エネルギーの蓄積像（一種の潜像）が形成される。

次に、放射線像変換パネル13に光源14を用いて450～890㎚の波長領域の電離波を照射すると、放射線像変換パネル13上に形成された放射線エネルギーの蓄積像は、蓄光として放射される。この放射される蓄光は、放射線像変換パネル13の蛍光体層に吸収された放射線エネルギーの強度に比例している。この蓄光の強度で構成される光信号を、たとえば、光電子増倍管などの光電変換装置15で電気信号に変換し、画像再生装置16によって画像として再生し、画像表示装置

18

632・8nm）、ルビーレーザー（694nm）などの単一振動の光を放射する光源を使用することもできる。特にレーザー光は、半導體発光ダイオードのエネルギー密度の高いレーベームを放射線像変換パネルに照射することができるため、本発明において用いる蓄光用光源として好ましい。特に好ましいレーザー光はアドイオンレーザーおよびHe-N₂レーザー光である。

次に、本発明の放射線像変換方法に用いられる放射線像変換パネルについて説明する。

この放射線像変換パネルは、前述のように、実質的に支持体と、この支持体上に設けられた前記組成式(I)で表わされる二価のニーロビウム酸清酸合ハロゲン化物蛍光体を分散状態で含有支持する結合剤からなる少なくとも一層の蛍光体層とから構成される。

上記の構成を有する放射線像変換パネルは、たとえば、次述べるような方法により製造することができる。

まず、本発明において使用する組成式(I)の

混17によつてこの画像を表示する。

本発明の放射線像変換方法において、被写体の放射線透過像を得る場合に用いる被写体を照射するための放射線としては、上記蓄光体がこの放射線の照射を受けた後、さらに上記電離波で励起された時に輝度発光を示しうるものであればいかなる放射線であつてもよく、たとえば、X線、電子線、赤外線など一般によく知られている放射線を用いることができる。また、被写体の放射線像を得る場合に直接に被写体から発せられる放射線は、通常に上記蓄光体に吸収されて輝度発光のエネルギーとなるものであればいかなる放射線であつてもよく、その例としてはγ線、α線、β線などの放射線を挙げることができる。

上記のようにして被写体もしくは被写体からの放射線を吸収した蓄光体を励起する電離波の光源としては、450～890㎚の波長領域にバンドスペクトル分布をもつ光を放射する光源のほかに、アドイオンレーザー（457.9、488.0、514.5㎚等）、He-Neレーザー（

18

二価のニーロビウム酸清酸合ハロゲン化物蛍光体について説明する。

上記の組成式(I)の蛍光体は、輝度発光度の点から、組成式(I)におけるX'、X''、およびX'''はB₂またはEが好ましく、特にB₂が好ましい。M⁺としては、LiまたはNaが好ましく、特にNaが好ましい。M⁺EとしてはB₂とMとはほぼ同様の結果を与える。M⁺としてはAlまたはGaが好ましい。M⁺X'の含有量を表わすと、M⁺X''の含有量を表わすと他の好ましい範囲は、それぞれ、1.0%以上0.5%以下もしくは1.0%、および0.5%以上1.0%である。

組成式(I)においてAで表わされる金属酸化物としては、BeO、MgO、CaO、SrO、BaO、ZnO、Al₂O₃、Y₂O₃、La₂O₃、In₂O₃、SiO₂、TiO₂、ZrO₂、GeO₂、SnO₂、Nb₂O₅、Ta₂O₅、およびTb₂O₃からなる数より選ばれる少なくとも一層の金属酸化物が好ましい。輝度発光

特開昭59-75200(5)

輝度の向上の点から、A立2.0またはS1.0_zが好ましく、特にS1.0_zが好ましい。また、金属酸化物の含有量を変わす傾向は、輝度発光輝度および残光特性の点から、1.0%迄とまり、上の範囲であるのが好ましい。

組成式(I)における二価のヨーロピウムの濃度を表わすと値は、1.0%迄と3×1.0%の範囲である場合に高い輝度発光輝度を得ることができるので好ましい。

本発明において使用する二価のヨーロピウム試験複合ハロゲン化物蛍光体は、たとえば、次のような製造方法で製造することができる。

所定量のアルカリ土類金属ハロゲン化物、金属酸化物原料、および三価のヨーロピウム化合物を主成分とする蛍光体原料を用いて、蛍光体原料混合物を調製した後、この蛍光体原料混合物を焼成し、次いで所望により粉碎、分級などを行なう。なお、上記の蛍光体原料混合物を均一な混合物として得るためにには、この混合物を水系分散剤として調整するのが好ましく、この場合にはその分散

液を乾燥したのち、上記の焼成を行なう。

なお、本発明において使用する二価のヨーロピウム試験複合ハロゲン化物蛍光体は、特に、次のような製造方法で製造されたものであるのが好ましい。

すなわち、所定量のアルカリ土類金属ハロゲン化物、金属酸化物原料、および三価のヨーロピウム化合物を主成分とする蛍光体原料を用いて、蛍光体原料混合物を調製した後、この蛍光体原料混合物の焼成を少なくとも二回の焼成工程により行ない、かつ上記金属酸化物原料の少なくとも一部の総加は一回目の焼成工程後に行なうことにより蛍光体を製造する方法である。

上記の二回の焼成工程を含む方法により製造された蛍光体は特に高い輝度発光輝度を示すことが判明している。

次に、蛍光体層の結合剤の例としては、ゼラチン等の蛋白質、チキストラン等のポリサッカライド、またはアラビアゴムのような天然高分子物質および、ポリビニルブチラール、ポリ醋酸ビニ

19

ル、ニトロセルロース、エチルセルロース、塗化ビニリデン・塗化ビニルコポリマー、ポリメチルメタクリレート、塗化ビニル・酢酸ビニルコポリマー、ポリウレタン、セルロースアセテートブチレート、ポリビニルアルコール、線状ポリエステルなどような合成高分子物質などにより代表される結合剤を挙げることができる。このような結合剤のなかで特に好ましいものは、ニトロセルロース、親水ポリエ斯特ル、およびニトロセルロースと線状ポリエ斯特ルとの混合物である。

蛍光体層は、たとえば、次のような方法により支持体上に形成することができる。

まず粒子状の輝度性蛍光体と結合剤とを適当な溶剤に加え、これを充分に混合して、結合剤溶液中に輝度性蛍光体が均一に分散した塗布液を調製する。

塗布液調製用の溶剤の例としては、メタノール、エタノール、ユーブロバノール、ユーブクノールなどの低級アルコール；メチレンクロライド、エチレンクロライドなどの塗料用溶剂である。

20

；アセトン、メチルニチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチルなどの低級脂肪酸と低級アルコールとのエステル；ジオキサン、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルなどのエーテル；そして、それらの混合物を挙げができる。

塗布液における結合剤と輝度性蛍光体との混合比は、目的とする放射線被検査パネルの輝度、蛍光体の輝度などによって異なるが、一般には結合剤と蛍光体との混合比は、1：1ないし1：100（重量比）の範囲から選ばれ、そして特に1：3ないし1：40（重量比）の範囲から選ぶのが好ましい。

なお、塗布液には、被塗布液中における蛍光体の分散性を向上させるための分散剤、また、形成後の蛍光体層中における結合剤と蛍光体との間の結合力を向上させるための可塑剤などの種々の添加剤が混合されていてもよい。そのような目的に用いられる分散剤の例としては、フタル酸、ステ

21

-534-

22

特開昭59-75200 (7)

アリン酸、カプロン酸、親油性界面活性剤などを挙げることができる。そして可塑剤の例としては、焼却トリフェニル、焼却トリクレジル、焼却ジフェニルなどの焼却エステル；フタル酸ジエチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジスチルなどのフタル酸エステル；グリコール酸エチルフタリルエチル、グリコール酸ブチルフタリルブチルなどのグリコール酸エステル；そして、トリエチレンジグリコールとアジピン酸とのポリエステル、ジエチレンジリコールとコハク酸とのポリエステルなどのポリエチレンジリコールと脂肪族二重結合とのポリエステルなどを挙げができる。

上記のようにして調製された蛍光体と結合剤とを含有する塗布液を、次に、支持体の表面に均一に塗布することにより塗布液の薄膜を形成する。この塗布操作は、通常の塗布手段、たとえば、ドクターブレード、ロールコーラー、ナイフコーラーなどを用いることにより行なうことができる。

支持体としては、従来の放射線写真法における感光紙（または感應用スクリーン）の支持体とし

て用いられている各種の材料から任意に選ぶことができる。そのような材料の例としては、セルロースアセテート、ポリエステル、ポリエチレンチレフタレート、ポリアミド、ポリイミド、トリアセテート、ポリカーボネートなどのプラスチック物質のフィルム、アルミニウム板、アルミニウム合金板などの金属シート、通常の紙、パライク紙、レジンコート紙、二酸化チタンなどの顔料を含有するペイント紙、ポリビニルアルコールなどをサイジングした紙などを挙げができる。

ただし、放射線像変換パネルの構成部材としての特性および取扱いなどを考慮した場合、本発明において特に好ましい支持体の材料はプラスチックフィルムである。このプラスチックフィルムにはカーボンブラックなどの光吸収性物質が練り込まれていてもよく、あるいは二酸化チタンなどの光反射性物質が練り込まれていてもよい。商売体高密度タイプの放射線像変換パネルに適した支持体であり、前者は高密度タイプの放射線像変換パネルに適した支持体である。

23

公知の放射線像変換パネルにおいて、支持体と蛍光体層の結合を強化するため、あるいは放射線像変換パネルとしての感度をしくじ細目（即鏡面、粒状性）を向上させるために、感光体層が被けられる側の支持体表面にゼラチンなどの高分子物質を塗布して接着剤付与層としたり、あるいは二酸化チタンなどの光反射性物質からなる光反射層、もしくはカーボンブラックなどの光吸収性物質からなる光吸収層などを設けることも行なわれている。本発明において用いられる支持体についても、これらの各種の層を設けることができ、それらの構成は所望の放射線像変換パネルの目的、用途などに応じて任意に選択することができる。

さらに、本出願人による特許昭57-82431号明細書に記載されているように、複数の画像の鮮銳度を向上させる目的で、支持体の蛍光体層側の表面（支持体の蛍光体層側の表面に接着剤付与層、光反射層、光吸収層、あるいは金属箔などが設けられている場合には、その表面を意味する）には、凹凸が形成されていてもよい。

24

上記のようにして支持体上に塗膜を形成した後、塗膜を徐々に加熱することにより乾燥して、支持体上への糊状性感光体層の形成を完了する。感光体層の層厚は、目的とする放射線像変換パネルの特性、蛍光体の種類、結合剤と感光体との混合比などによって異なるが、通常は20ルンないし1ミリとする。ただし、この層厚は、50ないし500ルンとするのが好ましい。

また、糊状性感光体層は、必ずしも上記のように支持体上に塗布液を直接塗布して形成する必要はなく、たとえば、別に、ガラス版、金属版、プラスチックシートなどのシート上に塗布液を塗布し乾燥することにより感光体層を形成したのち、これを、支持体上に押圧するか、あるいは椎節網を用いるなどして支持体と感光体層とを結合してもよい。

糊状性感光体層は一層だけでもよいが、二層以上を重層してもよい。重層する場合にはそのうちの少なくとも一層が絶縁式（1）の二面のユーロピウム硫酸複合ハロゲン化物感光体を含むする層

特開昭59-75200(8)

であればよく、パネルの表面に近い方に向って相次放射線に対する遮光効率が高くなるように複数の蛍光体層を重層した構成にしてもよい。また、单層および重層のいずれの場合も、上記蛍光体とともに公知の知見所持光体を併用することができる。

そのような公知の単層接収光体の例としては、前述の蛍光体のほかに、特開昭55-12142号公報に記載されている $Zr_2S:Cu, Pb, BaO \cdot xAl_2O_3:Eu$ （ただし、 $0.8 \leq x \leq 1.0$ ）、および、 $M^2O \cdot xSr_2O_3:A$ （ただし、 M^2 は Mg, Ca, Sr, Zn, Cd 、または Ba であり、 A は $Ce, Tb, Eu, Tm, Pb, Tl, Bi$ 、または Mn であり、 x は、 $0.5 \leq x \leq 2.5$ である）。

特開昭55-12143号公報に記載されている $(Ba-T_{x-y}, Mg_x, Ca_y)F_x:zEu^{2+}$ （ただし、 X は Ce および Ba のうちの少なくとも一つ、 x および y は、 $0 < x+y \leq 0.6$ 、かつ $x+y=0$ であり、 z は、 $1.0 \leq z \leq 2.0$ である）。

27

子物質を適当な溶媒に溶解して被覆した被膜を蛍光体層の表面に敷布する方法により形成することができる。あるいはポリエチレンテレフタート、ポリエチレン、ポリ塩化ビニリデン、ポリアミドなどから別に形成した透明な被膜を蛍光体層の表面に適当な接着剤を用いて接着するなどの方法によっても形成することができる。このようにして形成する透明保護膜の膜厚は、約3ないし20μとするのが望ましい。

次に本発明の実施例および比較例を記載する。ただし、これらの各例は本発明を制限するものではない。

【実施例1】

希化バリウム(BaF_2) 175.4 g および
臭化バリウム($BaBr_2 \cdot 2H_2O$) 333.3 g を、アルミナ瓦皿を用いて30分間充分に混合し、この混合物を150°Cの温度で2時間加熱した。生成した希化臭化バリウム($BaFBr$)に、酸化ニーロピウム(Bi_2O_3) 0.352 g を臭化水銀酸(HBr : 47质量%)に溶かし

て 5×10^{-2} である）、および、

特開昭55-12144号公報に記載されている $L_nOX:xA$ （ただし、 n は La, Y, Cd 、および Si のうちの少なくとも一つ、 X は Ce および Ba のうちの少なくとも一つ、 A は Ce および Tl のうちの少なくとも一つ、そして、 n は、 $0 < n < 0.1$ である）、

などを擇げることができる。

通常の放射線像变换パネルにおいては、前述のように支持体に接する側とは反対側の蛍光体層の表面に、蛍光体層を物理的および化学的に保護するための透明な保護膜が設けられている。このような透明保護膜は、本発明の放射線像変換パネルについても設置することが好ましい。

透明保護膜は、たとえば、酢酸セルロース、ニトロセルロースなどのセルロース説導体；あるいはポリメチルメタクリレート、ポリビニルチラール、ポリビニルホルマール、ポリカーボネット、ポリ酢酸ビニル、塩化ビニル・酢酸ビニルコポリマーなどの合成高分子物質のような透明な高分

28

子溶液を添加し充分に混練した。得られた懸濁液を130°Cの振盪で2時間振圧乾燥した後、高純度アルミナ製自動乳鉢を用いて1時間粉砕混合して、希化臭化バリウムと臭化ユーロピウム(Eu_2O_3)の混合物を得た。この混合物に、臭化ナトリウム0.617 gを添加して混合した。このようにして蛍光体原料混合物を調製した。

この蛍光体原料混合物100 gを取り、石英ポートに充填し、これをチューブ炉に入れて焼成を行なった（一次焼成）。焼成は、3重巻の水素ガスを含む窒素ガスを30リットル/分の速度で流しながら900°Cの振盪で2時間かけて行なった。焼成が完了した後、一次焼成物を炉外に取り出して冷却した。

次に、一次焼成物をアルミナボールミルを用いて20時間粉碎した。得られた一次焼成物の供給束にニ酸化ケイ素0.1 g（希化臭化バリウム1モルに対して0.0088モルの割合、以下同様）を添加しV型ブレンダーを用いて混合した後、再び石英ポートに充填してチューブ炉に入れ二次焼成を

29

-536-

30

特開昭58-75200 (9)

行なった。焼成は、一次焼成と同様に水素ガスを含む空素ガスを流しながら、600℃の温度で2時間行なった。二次焼成後、焼成物を炉外に取り出し冷却して、粉末状のSiO₂含有二価のユーロピウム賦活複合ハロゲン化物発光体(BaFBr·0.003NaBr·0.0039SiO₂·0.001Eu²⁺)を得た。

【実施例2】

実施例1において、臭化臭化バリウムと臭化ユーロピウムの混合物に、臭化ナトリウム0.617gのほかに二酸化ケイ素0.473g(0.0039モル)を添加し組みして蛍光体原料混合物の調製を行なうこと以外は、実施例1の方法と同様の操作を行なうことにより、粉末状のSiO₂含有二価のユーロピウム賦活複合ハロゲン化物発光体(BaFBr·0.003NaBr·0.0039SiO₂·0.001Eu²⁺)を得た。

【実施例3】

実施例1において、臭化臭化バリウムと臭化ユーロピウムの混合物に、臭化ナトリウム0.61

31

molに当するモル比で煮詰められている。

第1表

| | SiO ₂ 添加量 | | 相対輝度 |
|------|----------------------|--------|------|
| | 調製時 | 一次焼成時 | |
| 実施例1 | 0 | 0.0039 | 140 |
| 実施例2 | 0.0039 | 0.0039 | 130 |
| 実施例3 | 0.0039 | 0 | 120 |
| 比較例1 | 0 | 0 | 100 |

【実施例4】

実施例1において、一次焼成後に二酸化ケイ素0.1g(0.0039モル)の代わりに、酸化アルミニウム(A₂O₃)0.1g(0.0023モル)を添加すること以外は実施例1の方法と同様の操作を行なうことにより、粉末状のA₂O₃含有二価のユーロピウム賦活複合ハロゲン化物発光体(BaFBr·0.003NaBr·0.0039Al₂O₃·0.001Eu²⁺)を得た。

特開昭58-75200 (9)

7gのほかに二酸化ケイ素0.473g(0.0039モル)を添加し混合して蛍光体原料混合物の調製を行なう一方、一次焼成後に二酸化ケイ素を添加しないこと以外は、実施例1の方法と同様の操作を行なうことにより、粉末状のSiO₂含有二価のユーロピウム賦活複合ハロゲン化物発光体(BaFBr·0.003NaBr·0.0039SiO₂·0.001Eu²⁺)を得た。

【比較例1】

実施例1において、一次焼成後に二酸化ケイ素を添加しないこと以外は実施例1の方法と同様の操作を行なうことにより、粉末状の二価のユーロピウム賦活複合ハロゲン化物発光体(BaFBr·0.003NaBr·0.001Eu²⁺)を得た。

次に、実施例1～3および比較例1で得られた各々の蛍光体に管電圧80KVpのX線を照射したのも、He-Neレーザー光(波長632.8nm)で励起して、それら蛍光体の輝度を測定した。

その結果を第1表に示す。ただし、SiO₂の

32

BaFBr·0.003NaBr·0.0023Al₂O₃·0.001Eu²⁺)を得た。

【実施例5】

実施例1において、一次焼成後に二酸化ケイ素0.1g(0.0039モル)の代わりに、酸化マグネシウム(MgO)0.1g(0.0058モル)を添加すること以外は、実施例1の方法と同様の操作を行なうことにより、粉末状のMgO含有二価のユーロピウム賦活複合ハロゲン化物発光体(BaFBr·0.003NaBr·0.0058MgO·0.001Eu²⁺)を得た。

【実施例6】

実施例1において、一次焼成後に二酸化ケイ素0.1g(0.0039モル)の代わりに、酸化カルシウム(CaO)0.1g(0.0042モル)を添加すること以外は実施例1の方法と同様の操作を行なうことにより、粉末状のCaO含有二価のユーロピウム賦活複合ハロゲン化物発光体(BaFBr·0.003NaBr·0.0042CaO·0.001Eu²⁺)を得た。

特開69-75200 (10)

次に、実施例4～6で得られた各々の蛍光体に管電圧80KVpのX線を照射したのち、He-Neレーザー光(波長632.8nm)で励起して、それらの蛍光体の輝度発光輝度を測定した。

その結果を第2表に示す。また、第2表には、比較例1の蛍光体についての結果も併記した。ただし、金属酸化物の添加量はBaFBr:1モルに対するモル比で表わされている。

第2表

| | 金属酸化物とその 添加量(一次焼成後) | 相対輝度 |
|------|--------------------------------|--------|
| 実施例4 | Al ₂ O ₃ | 0.0023 |
| 実施例5 | MgO | 0.0058 |
| 実施例6 | CaO | 0.0012 |
| 比較例1 | | 0 |
| | | 100 |

【実施例7】

35

管電圧80KVpのX線を照射したのち、He-Neレーザー光(波長632.8nm)で励起して、それらの蛍光体の輝度発光輝度を測定した。

その結果を第3表に示す。また、第3表には、実施例1の蛍光体についての結果も併記した。ただし、金属ハロゲン化物の添加量は、BaFBr:1モルに対するモル比で表わされている。

第3表

| | 金属ハロゲン化物 とその添加量 | 相対輝度 |
|------|---------------------------------|-------|
| 実施例7 | BeBr ₂ | 0.003 |
| 実施例8 | Al ₂ Br ₅ | 0.003 |
| 実施例1 | NaBr | 0.003 |
| | | 149 |

【実施例9】

実施例1で得られたSiO₂含有二価のユーロピウム試験複合ハロゲン化物蛍光体(BaFBr:0.003 NaBr:0.0039 SiO₂:0.001

実施例1において、希化臭化バリウムと臭化ユーロピウムの混合物に臭化ナトリウム0.617gの代わりに、臭化ペリリウム1.01gを添加し混合して蛍光体原料混合物の調製を行なうこと以外は、実施例1の方法と同様の操作を行なうことにより、粉末状のSiO₂含有二価のユーロピウム試験複合ハロゲン化物蛍光体(BaFBr:0.003 BeBr₂:0.0039 SiO₂:0.001)を得た。

【実施例10】

実施例1において、希化臭化バリウムと臭化ユーロピウムの混合物に臭化ナトリウム0.617gの代わりに、臭化アルミニウム1.60gを添加し混合して蛍光体原料混合物の調製を行なうこと以外は、実施例1の方法と同様の操作を行なうことにより、粉末状のSiO₂含有二価のユーロピウム試験複合ハロゲン化物蛍光体(BaFBr:0.003 Al₂Br₅:0.0039 SiO₂:0.001)を得た。

次に、実施例7および8で得られた各蛍光体に

36

Bu⁴N⁺の粒子と線状ポリエステル樹脂との混合物にメチルエチルケトンを添加し、さらに硝化銅1.5%のニトロセルロースを添加して蛍光体を分散状態で含布する分散液を調製した。次に、この分散液に硝酸トリクリジル、カーブタノール、そしてメチルエチルケトンを添加したのち、プロペラミキサーを用いて充分に搅拌混合して、蛍光体が均一に分散し、かつ結合剤と蛍光体との親和性が1:10、粘度が2.5～3.5PS(25℃)の塗布液を調製した。

次に、ガラス板上に水平に横いたご酸化チタン練り込みポリエチレンテレフタレートシート(支拂体、厚み:250μm)の上に塗布液をドクターブレードを用いて均一に塗布した。そして塗布液に、被膜が形成された支持体を乾燥器内に入れ、この乾燥器の内部の温度を25℃から100℃に徐々に上昇させて、被膜の乾燥を行なった。このようにして、支持体上に層厚が300μmの蛍光体層を形成した。

そして、この蛍光体層の上にポリエチレンテレ

特開昭59-75200 (11)

フタレートの透明フィルム（厚み：12μm、ボリニスチル系接着剤が付与されているもの）を接着剤側を下に向けて置いて接着することにより、透明保護膜を形成し、支持体、蛍光体層、および透明保護膜から構成された放射線像変換パネルを製造した。

【比較例2】

実施例1において、顕屈性蛍光体として、SrO₂含有ニациのユーロピウム激活複合ハロゲン化合物蛍光体の代わりに、ニациのユーロピウム激活ヨウ化バリウム蛍光体（BaEuBr₃ : 0.001モル%）を用いること以外は、実施例1の方法と同様な処理を行なうことにより、支持体、蛍光体層、および透明保護膜から構成された放射線像変換パネルを製造した。

次に、上記のようにして製造した各々の放射線像変換パネルに、管電圧80KVpのX線を照射した後、He-Neレーザー光（632.8nm）で励起して、それらパネルの感度を測定した。

各々の放射線像変換パネルについて得られた結果を第4表に示す。

第4表

第4表

| 相対感度 | |
|------|-----|
| 実施例1 | 100 |
| 比較例2 | 70 |

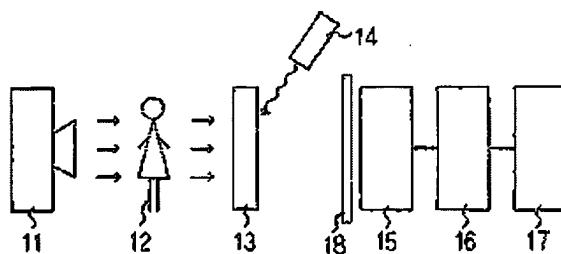
4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の放射線像変換方法の概略を示す説明図である。

- 1-1：放射線発生装置
- 1-2：被写体
- 1-3：放射線像変換パネル
- 1-4：光源
- 1-5：光電変換装置
- 1-6：西格再生装置
- 1-7：西格表示装置
- 1-8：フィルター

39

40



第1図